

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-029042  
(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.Cl. G03H 1/02  
C08F 2/44  
C08F220/18  
C08F265/04

(21)Application number : 2001-219594 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF  
ADVANCED INDUSTRIAL &  
TECHNOLOGY  
DAISO CO LTD  
(22)Date of filing : 19.07.2001 (72)Inventor : TANIGAWA HIDEO  
MATOBA YASUO  
SAIGA TETSUYUKI  
MATSUO TAKASHI  
YOKOYAMA KAZUNORI

## (54) COMPOSITION FOR HOLOGRAM RECORDING MATERIAL, HOLOGRAM RECORDING MEDIUM, AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composition for a hologram recording material, which is improved in heat resistance and diffraction efficiency while maintaining good transparency and sensitivity being the required characteristics of holograms in the hologram recording material composition which is solid at ordinary temperature and under the atmosphere pressure and consists of a radical polymerizable compound having a 9, 9-diaryl fluorene skeleton and a plasticizer by making combination use of a copolymer of methacrylic acid cyclic aliphatic ester and methyl methacrylate as a binder.

**SOLUTION:** This composition consists of (A) the copolymer of the methacrylic acid cyclic aliphatic ester and the methyl methacrylate, (B) the radical polymerizable compound which contains the 9, 9-diaryl fluorene skeleton and at least one radical polymerizable unsaturated double bonds and is solid at ordinary temperature and under the atmosphere pressure, (C) the plasticizer, and (D) a photopolymerization initiator, in which the copolymerization ratio of (A) the copolymer of the methacrylic acid cyclic aliphatic ester and the methyl methacrylate is 5:95 to 95:5 by molar ratio.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

· [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-29042

(P2004-29042A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**G03H 1/02**  
**C08F 2/44**  
**C08F 220/18**  
**C08F 285/04**

F 1

**G03H 1/02**  
**C08F 2/44**  
**C08F 220/18**  
**C08F 285/04**

テーマコード(参考)

**2K008**  
**4J011**  
**4J026**  
**4J100**

審査請求 未請求 請求項の数 11 O.L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2001-219594(P2001-219594)

(22) 出願日

平成13年7月19日(2001.7.19)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(71) 出願人 000108993

ダイソーブル株式会社  
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(74) 代理人 100060874

弁理士 岸本 瑛之助

(74) 代理人 100079038

弁理士 渡邊 彰

(74) 代理人 100083149

弁理士 日比 紀彦

(74) 代理人 100069338

弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録材料用組成物、ホログラム記録媒体およびその製造法

## (57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、メタクリル酸環状脂肪族エステルとメタクリル酸メチルとの共重合体をバインダーポリマーとして用いることで、常温、常圧で固体の9,9-ジアリールフルオレン骨格を有するラジカル重合性化合物と可塑剤からなるホログラム記録材料組成物において、ホログラムの要求特性である良好な透明性、感度を維持しつつ耐熱性、回折効率が改良されたホログラム記録材料組成物を提供することにある。

【解決手段】 (A) メタクリル酸環状脂肪族エステルとメタクリル酸メチルとの共重合体と、(B) 9,9-ジアリールフルオレン骨格、かつ、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を少なくとも1つ含有する常温、常圧で固体のラジカル重合性化合物、(C) 可塑剤、及び(D) 光重合開始剤を含み、上記(A) メタクリル酸環状脂肪族エステルとメタクリル酸メチルとの共重合体の共重合比がモル比で5:95~95:5であることを特徴とするホログラム記録材料組成物。10

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コヒーレンス性に優れた光を干渉させることによって得られる干渉縞の明暗の強度分布を屈折率の変化として記録するのに使用される体積位相型ホログラム記録材料用組成物において、(A) (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル (メタ) アクリレートとの共重合体、(B) 9, 9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を少なくとも1つ含有する常温、常圧で固体のラジカル重合性化合物、(C) 可塑剤、および(D) 光重合開始剤を含み、かつラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差が0.005以上であることを特徴とするホログラム記録材料用組成物。

10

## 【請求項 2】

共重合体(A)を構成する (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル (メタ) アクリレートとの共重合組成比がモル比で5~95:95~5である請求項1記載のホログラム記録材料組成物。

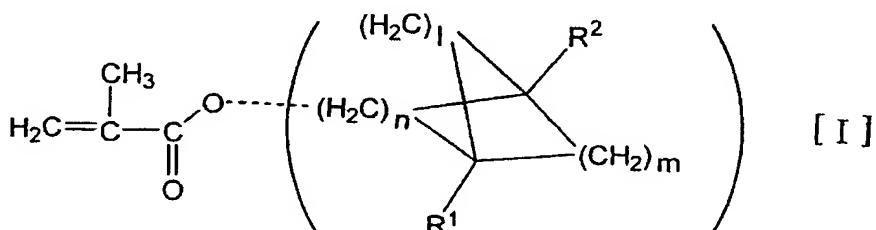
## 【請求項 3】

共重合組成比がモル比で10~90:90~10である請求項2記載のホログラム記録材料組成物。

## 【請求項 4】

共重合体(A)を構成する (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルが下記一般式[I]で示されるメタクリレートである請求項1~3のいずれかに記載のホログラム記録材料組成物。

## 【化1】



30

[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、互いに同一または異なり、水素原子、低級アルキル基を示す。1は0~6の整数、mは2~6の整数、nはm>nである1~5の整数を示す。アルキレン鎖(CH<sub>2</sub>)<sub>1</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>および(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>中の任意の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい。アルキレン鎖(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>中の異なる炭素に結合した2つの水素が、炭素数1~8の別のアルキレン鎖の両末端で置換され、別のシクロアルカン環を形成していてもよい。この別のシクロアルカン環中の任意の水素はさらに低級アルキル基で置換されていてもよい。アルキレン鎖(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>中の炭素の一つが水酸基をしてこの水酸基に(メタ)アクリル酸がエステル結合している。]

40

## 【請求項 5】

共重合体(A)を構成する (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルの環状脂肪族部分がボルニル骨格、イソボルニル骨格またはノルボルニル骨格を有する請求項1~4のいずれかに記載のホログラム記録材料組成物。

## 【請求項 6】

共重合体(A)を構成する (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルがボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートおよびノルボルニル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる1つまたは2以上の組み合わせである請求項1~5記載のホログラム記録材料組成物。

## 【請求項 7】

50

共重合体 (A) の重量平均分子量が1万～500万である請求項1～6のいずれかに記載のホログラム記録材料組成物。

【請求項8】

ラジカル重合性化合物 (B) が

9, 9-ビス [4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ) プロポキシフェニル]

フルオレン、

9, 9-ビス (4-メタクリロイルオキシフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス (4-アクリロイルオキシフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス [4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、

9, 9-ビス [4-(2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、

9, 9-ビス {4-[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ-プロポキシ)-エトキシ] フェニル} フルオレン、および

9, 9-ビス [4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ) プロポキシ-3-メチルフェニル] フルオレン

からなる群より選ばれる1つまたは2以上の組み合わせである請求項1～7のいずれかに記載のホログラム記録材料組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載のホログラム記録材料組成物からなる記録用感光膜が透明基材上に形成され、必要に応じて感光膜が保護材で覆われているホログラム記録媒体。

【請求項10】

透明な基材と保護材が透明な樹脂フィルムからなる請求項9記載のホログラム記録媒体。

【請求項11】

請求項9または10記載のホログラム記録媒体を製造するに当たり、(A) (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル(メタ)アクリレートとの共重合体、(B) ラジカル重合性化合物、(C) 可塑剤および(D) 光重合開始剤を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させることにより記録層を形成するホログラム記録媒体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なホログラム記録材料組成物、特にホログラムに要求される基本特性である高透明性、高感度を維持しつつ、耐熱性、回折効率に優れた記録媒体を作製し得るホログラム記録材料組成物に関し、さらにこれから得られたホログラム記録媒体およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホログラムはレーザーの可干渉性光の干渉パターンを感光材料等に記録したものであり、多機能を持つことから光学素子、立体画像ディスプレイ、干渉計測、画像・情報処理等多岐に亘って利用されている。

【0003】

従来の代表的なホログラム記録材料組成物としては、重クロム酸ゼラチン感光材料や、漂白処理した銀塩感光材料が知られている(例えば「ディスプレー ホログラフィーハンドブック」、第66-67頁、暁印書館(1985)、「光工学ハンドブック」、第351-353頁、朝倉書店(1986))。

【0004】

しかし、重クロム酸ゼラチンは高い回折効率を持ち、また漂白処理した銀塩感光材料は高い感度を持つものの、これらはいずれもホログラム作製時の処理が複雑で、特に湿式現像処理が要求されるという欠点があった。

【0005】

かかる欠点を克服する感光材料として、光重合性モノマーを含むホログラム記録材料組成

10

20

30

40

50

物が提案されている。これは、干渉パターンの光量の多い部分で光重合性モノマーを光重合することによってその部分の屈折率変調を起こしてホログラムを記録するものである。例えば、光重合性モノマーとしてのシクロヘキシルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールおよび光重合開始剤を主成分として含む光重合型記録材料、または、光重合性モノマーとしてのブチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートと、重合に関与しない不活性成分としての1-フェニルナフタレンおよび光開始剤を主成分とした光重合型記録材料が挙げられる（アプライド・オプティック（App1. Opt.）、15巻、534頁（1976）や米国特許第3, 993, 485号等）。

#### 【0006】

しかし、これらの材料は液状であるために、ホログラム記録中に2枚の表面材間で組成物の流動が起こり、良好な記録の妨げとなっていた。また、ホログラム記録後においても、光量の少ない部分は未反応モノマーとして残り、改めて全面露光の処理を行うことで記録を安定化させる必要があった。

#### 【0007】

また、上記従来技術の問題点を解決するために、組成物の流動を抑えるために光反応に関与しないポリマーをバインダーとして用い、これを常温で液体である光重合性モノマーと組み合わせて使用することが提案されている（米国特許第3, 658, 526号）。これらの組成物はホログラム記録前後において加熱等の処理を必要とせず、単純な乾式処理だけでホログラムを作成することができる。しかしながら、この技術は、ホログラムの本質的な性能を表す回折効率という点においては、前述の重クロム酸ゼラチンや銀塩感光材料には及ばないものであった。

#### 【0008】

上記従来技術の改良として、バインダーポリマーと、高屈折率の液体の光重合性モノマーと、可塑剤と、光重合開始剤とから主として構成され、屈折率変調を向上させるために、光重合性モノマーに塩素、臭素等の高屈折率に寄与する原子を含ませてなる組成物が提案されている（米国特許第4, 942, 102号、同第4, 942, 112号等）。この組成物では、可塑剤に対する相溶性が悪い場合が多く、組成物の溶解性不良および白濁等が起こる問題があった。また、記録されたホログラムは回折効率が不十分なものであったため、記録後に改めて加熱処理等を施し回折効率を増幅させる必要であり、依然後処理が煩雑なものであった。

#### 【0009】

上記従来技術の改良として、高分子バインダーと、9, 9-ジアリールフルオレン骨格を有する常温で液体のラジカル重合性化合物と、可塑性と、光重合開始剤とを含む組成物が提案されている（特開平6-301322号公報）。該ラジカル重合性化合物は、屈折率を高めるために塩素、臭素等を含ませずに9, 9-ジアリールフルオレン骨格を導入しているため、バインダーポリマー等の成分と相溶性が良いと述べられている。

#### 【0010】

ラジカル重合性化合物として9, 9-ジアリールフルオレン骨格を有するものを用いた場合、バインダーポリマーとしては種々の熱可塑性樹脂を用いることができる。例えばバインダーポリマーとしてポリ酢酸ビニルを用いると高透明、高感度、高回折効率のホログラムが得られる。しかしながらポリ酢酸ビニルは室温よりも低いガラス転移温度を有し、高温環境下では軟化し、ホログラム露光により形成された干渉縞が形状を保持できずに記録された像が消失するという問題がある。

#### 【0011】

バインダーポリマーとしてポリメチルメタクリレートを用いると、ポリ酢酸ビニルよりも高透明、高感度、高回折効率のホログラムが得られる（特開平6-12009号公報）。また、ポリメチルメタクリレートは比較的高いガラス転移温度（105℃）を有し、ポリ酢酸ビニルを用いたホログラムよりも耐熱性に優れる。

#### 【0012】

#### 【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

ホログラムはその優れた性能から、近年、電子部品等にも適用されるようになり、使用環境がより高温になり、より耐熱性に優れたホログラムが要求されるようになってきている。しかし、ポリメチルメタクリレートのガラス転移温度は105℃であり、ポリメチルメタクリレートの外に可塑剤等を含むホログラム記録材料組成物のガラス転移温度はさらに低下し、耐熱性は不十分である。ガラス転移温度の高いポリマーをバインダーポリマーとして用いると、該ポリマーと他の配合物との相溶性の低下によりポリメチルメタクリレートを用いた場合のような高透明性は得られない。

【0013】

本発明は、上述の実状に鑑み、ホログラムに要求される基本特性である高透明性、高感度を維持しつつ、耐熱性、回折効率に優れた記録媒体を作製し得るホログラム記録材料組成物を提供することを課題とする。 10

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、下記の新規なホログラム記録材料組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明は、コヒーレンス性に優れた光を干渉させることによって得られる干渉縞の明暗の強度分布を屈折率の変化として記録するのに使用される体積位相型ホログラム記録材料用組成物において、

(A) (メタ) アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル(メタ)アクリレートとの共重合体、 20

(B) 9, 9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を少なくとも1つ含有する常温、常圧で固体のラジカル重合性化合物、

(C) 可塑剤、および

(D) 光重合開始剤を含み、かつ

ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤

(C)の屈折率の加重平均との差が0.005以上である

ことを特徴とするホログラム記録材料用組成物を提供するものである。

【0016】

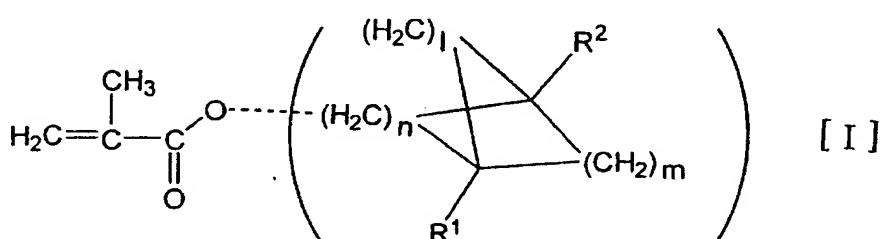
本発明で用いられる共重合体(A)を構成する(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル(メタ)アクリレートとの共重合組成比は、モル比で好ましくは5~95:95 30 ~5、より好ましくは10~90:90~10である。

【0017】

共重合体(A)を構成する(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルは、下記一般式[I] 35 ]で示されるのものであってよい。

【0018】

【化2】



【0019】

[式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、互いに同一または異なり、水素原子、低級アルキル基を示す。lは0~6の整数、mは2~6の整数、nはm>nである1~5の整数を示す。アルキ 50

レン鎖 ( $\text{CH}_2$ )<sub>1</sub>、( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub> および ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub> 中の任意の水素原子は低級アルキル基で置換されていてもよい。アルキレン鎖 ( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> 中の異なる炭素に結合した2つの水素が、炭素数1～8の別のアルキレン鎖の両末端で置換され、別のシクロアルカン環を形成していてもよい。この別のシクロアルカン環中の任意の水素はさらに低級アルキル基で置換されていてもよい。アルキレン鎖 ( $\text{CH}_2$ )<sub>n</sub> 中の炭素の一つが水酸基を有してこの水酸基に(メタ)アクリル酸がエステル結合している。】

【0020】

共重合体(A)を構成する(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルの環状脂肪族部分は、ポルニル骨格、イソポルニル骨格またはノルポルニル骨格を有するものであってよい。

【0021】

共重合体(A)を構成する(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルの例としてはポルニル(メタ)アクリレート、イソポルニル(メタ)アクリレート、ノルポルニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0022】

(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルは一種であってもよいし、二種以上であってもよい。後者の場合は共重合体(A)は二種以上の(メタ)アクリル酸環状脂肪族エステルとメチル(メタ)アクリレートとの三元以上の共重合である。

【0023】

共重合体(A)の重量平均分子量は、良好な加工性を得るために好ましくは1万～500万である。

【0024】

良好な耐熱性を持つホログラムを得るために、共重合体(A)のガラス転移温度は130℃以上であることが好ましい。

【0025】

共重合体(A)は、その1種を用いてもよいし、2種以上の組合せを用いてもよい。

【0026】

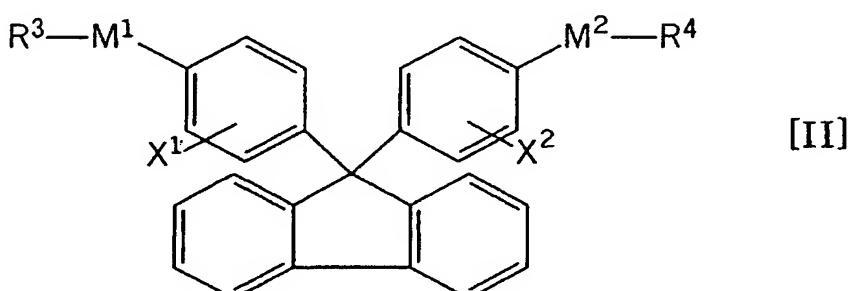
本発明で用いられるラジカル重合性化合物(B)は、9,9-ジアリールフルオレン骨格を有し、かつ、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を少なくとも1つ含有する常温、常圧で固体のものである。ここで、固体とは示差熱分析において固体から液体への相転移に基づく吸熱ピークが室温以上にあるものをいう。

【0027】

ラジカル重合性化合物(B)は下記一般式【II】で示されるものであってよい。

【0028】

【化3】



【0029】

[式中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は互いに同一もしくは異なる1価の有機基を意味し、そのうち少なくとも一方は末端に(メタ)アクリロイル基または(メタ)アクリロイルオキシ基を有する。 $\text{M}^1$  および  $\text{M}^2$  は、互いに同一もしくは異なり、 $-\text{(O R)}_n-\text{(R}$  は水酸基を有してもよい低級アルキレン基、 $n$  は0～2の整数)で示される2価の有機基または単結合

10

20

30

40

50

を意味する。X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、互いに同一もしくは異なり、水素原子または低級アルキル基を意味する。】

【0030】

・R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> のうち、(メタ)アクリロイル基または(メタ)アクリロイルオキシ基を有しない有機基は、炭素数1～3の低級アルキル基であってよい。

【0031】

M<sup>1</sup> およびM<sup>2</sup> のー(OR)<sub>n</sub>ーにおいて、低級アルキレン基Rの炭素数は好ましくは1～3、より好ましくは1～2である。ORとしては、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレンなどが例示され、(OR)<sub>n</sub> (nは0～2の整数)としては、ジオキシメチレン、ジオキシエチレン等が例示される。低級アルキレン基Rが水酸基を有している場合、水酸基は同アルキレン基のどの位置にあってもよいが、水酸基を有するアルキレンは例えば(2-ヒドロキシ)プロピレンである。  
10

【0032】

有機基X<sup>1</sup> およびX<sup>2</sup> は、メチル、エチル、プロピル等の炭素数1～5のアルキル基であってよい。

【0033】

以下、ラジカル重合性化合物(B) を例示する；

9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシメトキシフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン 20

9, 9-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシメトキシ-3-メチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシメトキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、

9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)-3-エチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシ)-3-エチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)プロポキシフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス[4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)プロポキシ-3-メチルフェニル]フルオレン、

9, 9-ビス{4-[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-エトキシ]フェニル}フルオレン。

【0034】

ラジカル重合性化合物(B) は上記例示物の2量体または3量体程度のオリゴマーであってよい。

【0035】

ラジカル重合性化合物(B) は上記例示物を単独で用いても2以上の組合せで用いてよい。

【0036】

良好な成膜性および回折効率等の光学特性を得るために、有機基R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> は共にアクリロイル基およびアクリロイルオキシ基であり、かつ、M<sub>1</sub> およびM<sub>2</sub> のー(OR)<sub>n</sub>ーにおいてnは0～2の整数であり、低級アルキレン基Rの炭素数は1～2であり、かつ、X<sub>1</sub> およびX<sub>2</sub> は水素原子であることが好ましい。

## 【0037】

上記の条件を満たす化合物のうち、好ましい化合物としては下記のものが例示される；

9, 9-ビス [4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ) プロポキシフェニル] フルオレン (新日鉄化学社製、「9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレンのグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、ASF400」)、

9, 9-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル) フルオレン (新日鉄化学社製、「ビスフェノールフルオレンジメタクリレート」)、

9, 9-ビス(4-アクリロイルオキシフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス [4-(2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン (大阪ガス社製、「ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、BPEF-A」)、

9, 9-ビス [4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン (大阪ガス社製、「ビスフェノキシエタノールフルオレンジメタアクリレート、BPEF-MA」)、

9, 9-ビス [4-[2-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) -エトキシ] フェニル] フルオレン (大阪ガス社製、「ビスフェノキシエタノールフルオレンジエポキシアクリレート、BPEF-GA」)、

9, 9-ビス [4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ) プロポキシ-3-メチルフェニル] フルオレン (大阪ガス社製、「ビスクレゾールフルオレンジエポキシアクリレート、BCF-GA」)。

## 【0038】

20

さらに好ましい化合物としては、下記のものが例示される；

9, 9-ビス [4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ) プロポキシフェニル] フルオレン、

9, 9-ビス(4-メタクリロイルオキシフェニル) フルオレン、

9, 9-ビス [4-(2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、

9, 9-ビス [4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン。

## 【0039】

本発明で用いられる可塑剤 (C) は、共重合体 (A) およびラジカル重合性化合物 (B) と非反応性の化合物である。可塑剤 (C) としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジオクチルフタレートに代表されるフタル酸エステル類；ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ジエチルサクシネートに代表される脂肪族二塩基酸エステル類；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートに代表される正リン酸エステル類；グリセリルトリアセテート、2-エチルヘキシリーゼテートに代表される酢酸エステル類；トリフェニルホスファイト、ジブチルハイドロジエンホスファイトに代表される亜リン酸エステル類等の不活性化合物が例示される。

30

## 【0040】

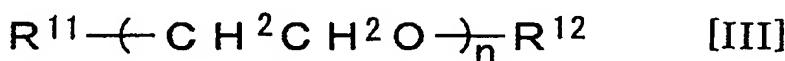
また、以下一般式 [III] で示されるアルキレングリコールアルキルエーテルも使用できる。

40

## 【0041】

一般式

## 【化4】



## 【0042】

(式中、 $R^{1-1}$  および  $R^{1-2}$  は、互いに同一もしくは異なり、炭素数1～5のアルキル基、水酸基またはアセチル基を意味し、nは1～5の整数を意味する。)

・アルキレングリコールアルキルエーテル代表的なものとしては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸セロソルブ、エチレングリコールジアセチルエーテル、エチレングリコールモノアセチルエーテル、ジエチレングリコールジアセチルエーテル、ジエチレングリコールモノアセチルエーテル、トリエチレングリコールジアセチルエーテル、トリエチレングリコールモノアセチルエーテルが例示される。  
10

## 【0043】

また、重量平均分子量が10000以下であるポリエチレングリコールもしくはシリコーンオイルを用いることもできる。  
20

## 【0044】

可塑剤 (C) としては、その屈折率が共重合体 (A) の屈折率より極力小さいものを選択するのが好ましい。

## 【0045】

可塑剤 (C) は上記例示物を単独で用いても2以上の組合せで用いてもよい。本発明によるホログラム記録材料組成物は、共重合体 (A) とラジカル重合性化合物 (B) と可塑剤 (C) の重量百分率比が (A) : (B) : (C) = 10～80 : 10～80 : 10～80であるとき、透明性、回折効率に優れたものとなる。該重量百分率比は、好ましくは (A) : (B) : (C) = 20～70 : 10～60 : 20～70、より好ましくは (A) : (B) : (C) = 30～60 : 15～45 : 25～55である。  
30

## 【0046】

本発明によるホログラム記録材料組成物では、ラジカル重合性化合物 (B) の重合体の屈折率と、共重合体 (A) の屈折率と可塑剤 (C) の屈折率の加重平均との差が0.005以上になるように、これら成分が選択される。

## 【0047】

本発明で用いられる光重合開始剤 (D) としては、He-Ne (波長633nm)、Ar (波長515, 488nm)、YAG (波長532nm)、He-Cd (波長442nm) 等のレーザー光を吸収してラジカルを発生するものが好適である。このような光重合開始剤としては、例えば、カルボニル化合物、アミン化合物、アリールアミノ酢酸化合物、有機錫化合物、アルキルアリールホウ素塩、オニウム塩類、鉄アレーン錯体、トリハロゲノメチル置換トリアジン化合物、有機過酸化物、ビスイミダゾール誘導体、チタノセン化合物およびこれらの開始剤と光増感色素の組み合せ等が好ましく使用される。  
40

## 【0048】

上記カルボニル化合物としては、例えばベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン等が例示できる。

## 【0049】

アミン化合物としてはトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-ジメチルアミノ安息香酸等が例示できる。

## 【0050】

アリールアミノ酢酸化合物としてN-フェニルグリシンが例示できる。

【0051】

有機錫化合物としてはトリブチルベンジル錫が例示できる。

【0052】

アルキルアリールホウ素塩としてはテトラブチルアンモニウム・トリフェニルブチルポレート、トリフェニル-n-ブチルポレートが例示できる。

【0053】

オニウム塩類としてジフェニルウヨードニウム塩が例示できる。

【0054】

鉄アレーン錯体として $\eta^5$ -シクロペンタジエニル- $\eta^6$ -クメニル-アイアン(1+) 10  
-ヘキサフルオロfosfate(1-)が例示できる。

【0055】

トリハロゲノメチル置換トリアジン化合物としてトリス(トリクロロメチル)トリアジンが例示できる。

【0056】

有機過酸化物として3, 3', 4, 4' -テトラ(t<sub>er</sub>t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンが例示できる。

【0057】

ビスイミダゾール誘導体として2, 2' -ビス(0-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 1' -ビイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル) 20  
イミダゾリルが例示できる。

【0058】

チタノセン化合物としてビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムが例示できる。

【0059】

これらは単独で用いても2以上の組み合わせで用いてもよい。

【0060】

光増感色素としては、ミヒラケトン、アクリジンイエロー、メロシアニン、メチレンブルー、カンファーキノン、エオシン、脱カルボキシル化ローズベンガル等が好適に使用される。光増感色素は、可視領域の光に吸収を示すものであればよく、上記以外に、例えば、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、フタロシアニン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、アクリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、クマリン誘導体、ベーススチリル誘導体、ケトクマリン誘導体、キノロン誘導体、スチルベン誘導体、オキサジン誘導体、チアジン系色素等も使用可能であり、更には「色素ハンドブック」(大河原信他編、講談社、1986年)、「機能性色素の化学」(大河原信他編、シーエムシー、1983年)、「特殊機能材料」(池森忠三郎他編、シーエムシー、1986年)に記載される光増感色素も用いることができる。これらは単独で用いても2以上の組み合わせで用いてもよい。

【0061】 40

クマリン誘導体として下記のものを例示できる:

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノ)クマリン、

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジブチルアミノ)クマリン、

3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジオクチルアミノ)クマリン、

3-(2-ベンジミダゾリル)-7-ジエチルアミノ)クマリン。

【0062】

ケトクマリン誘導体としては下記のものを例示できる:

3, 3' -カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、

3, 3' -カルボニルビス-7-ジエチルアミノクマリン-7' -ビス(ブトキシエチル)アミノクマリン、

3, 3' -カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)。

【0063】

ペーススチリル誘導体としては下記のものを例示できる;

2 - [p - (ジメチルアミノ)スチリル]ベンゾチアゾール、

2 - [p - (ジメチルアミノ)スチリル]ナフト[1, 2-d]チアゾール、

2 - [(m-ヒドロキシ-p-メトキシ)スチリル]ベンゾチアゾール。

【0064】

メロシアニン誘導体としては下記のものを例示できる;

3-エチル-5 - [(3-エチル-2 (3H)-ベンゾチアゾリリデン)エチリデン] -

2-チオキソ-4-オキサゾリジノン

10

5 - [(1, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン] - 3-エチル-2-チオキソ-4-オキサゾリジノン。

【0065】

有機過酸化物-光増感色素の組み合わせの具体例としては、3, 3', 4, 4' -テトラ(t<sub>er</sub>t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと、日本感光色素研究所社製の光増感色素であるNKX653、NKX3883、NKX1880、NKX1595、NKX1695、NK4256、NK1886、NK1473、NK1474、NK4795、NK4276、NK4278、NK91、NK1046、NK1237、NK1420、NK1538、NK3590等との組み合わせが好ましい。

【0066】

カルボニル化合物-光増感色素の組み合わせの具体例としては、ベンジル-ミヒラケトン、ベンジルーアクリジンイエロー等が挙げられる。また、アミン化合物と組み合わせる光増感色素としては、脱カルボキシル化ローズベンガルが好ましい。ポレート化合物と組み合わせる光増感色素としては、シアニン類、イソシアニン類、ブソイドシアニン類等のシアニン系色素が好ましい。

【0067】

本発明組成物における光重合開始剤(D)の添加量は、カルボニル化合物を使用する場合は、共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)および可塑剤(C)の合計10重量部に対して、通常0.1~1.5重量%、好ましくは0.3~1.0重量%程度である。

30

【0068】

本発明によるホログラム記録材料組成物は、必要に応じて、増粘剤、熱重合禁止剤、連鎖移動剤等の添加剤や、溶剤等を含むことができる。

【0069】

40

増粘剤としては無機微粒子、例えばシリカゲルの微粒子としてダイソーソー社製の「ダイソーゲルSPシリーズ」、富士シリシア化学社製の「サイリシア」や「フジシリカゲル」、シオノギ製薬社製の「カーブレックス」、日本エロジル社製の「エロジル」、トクヤマ社製の「レオロシール」、「トクシール」、「ファインシール」等が使用できる。または有機微粒子、例えば特開平10-72510、特開平10-310684各公報に記載の方法で作製され得るジアリルフタレート系ポリマー、若しくは「新材料シリーズ『超微粒子ポリマーの最先端技術』」(シーエムシー、室井宗一監修、1991年)に記載のある花王社製「PB, 200シリーズ」、鐘紡社製「ベルパールシリーズ」、積水化成品社製「テクポリマーシリーズ」、積水ファインケミカル社製「ミクロパールシリーズ」、総研化学社製「MRシリーズ」「MPシリーズ」等が使用できる。これら微粒子の粒径はホログラムの膜厚よりも小さければよく、通常は0.1~2.0 μmの範囲が好ましい。可塑剤の添加量は、共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)および可塑剤(C)の合計100重量部に対して好ましくは0.5~3.0重量部程度である。

【0070】

50

溶剤は、粘度調整、相溶性調節の外、製膜性等を向上させるために有効であり、例えば、アセトン、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、

塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、等がよく用いられる。溶剤の使用量は、共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)および可塑剤(C)の合計100重量部に対して0.5~1000重量部程度である。

【0071】

熱重合禁止剤の例としては、生成したラジカルを消去する働きのある、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、tert-ブチルカテコール、ナフチルアミン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン等が挙げられる。

【0072】

連鎖移動剤の例としては、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、tert-ブチルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、イソプロピルベンゼン、エチルベンゼン、クロロホルム、メチルエチルケトン、プロピレン、塩化ビニル等が挙げられる。

【0073】

ホログラム記録材料組成物を調製するには、例えば共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)、可塑剤(C)および光重合開始剤(D)あるいは上記任意添加成分を、ガラスビーカー等の耐有機溶剤性容器に入れて、全体を攪拌する。この場合、固体成分の溶解を促進するために、組成物の変性が生じない範囲で、これを例えば40~90℃程度に加熱してもよい。

【0074】

本発明によるホログラム記録材料組成物を用いてホログラム記録媒体を作製するには、同記録材料組成物を基板の片面に塗布し、生じた塗膜すなわち記録層(記録用感光膜)と基板とからなる2層構造の記録媒体を得る。また、必要に応じて、基板上の記録層の上にフィルム状、シート状ないしは板状の保護材を被せて3層構造体を得る。組成物の調製工程で溶媒を用いることが好ましい。この場合、共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)、可塑剤(C)および光重合開始剤(D)を溶剤に溶解もしくは懸濁させ、得られた溶液もしくは懸濁液を基板上に塗布し、その後、溶剤を揮散させ記録層を形成する。記録層に保護材を被せる場合は、保護材被覆の前に溶媒を風乾や減圧蒸発等によって除去しておくのがよい。基板は光学的に透明な材料、例えばガラス板やポリエチレンテレフタレート板、ポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板のようなプラスチック板もしくはフィルム等からなる。基板の厚みは好ましくは0.02~10mmである。基板は平面である必要はなく屈曲や湾曲あるいは表面に凹凸構造のあるものでもよい。保護材も基板と同じく光学的に透明な材料からなる。保護材の厚みは好ましくは0.02~10mmである。塗布方法はグラビア塗布、ロールコーティング塗布、バーコート塗布、スピンドルコート塗布等である。溶媒除去後の記録層の厚みは、好ましくは1~100μmになるように塗布することが好ましい。

【0075】

ホログラム記録媒体にホログラムを記録するには、通常の記録方法が採用できる。すなわち、レーザー光をビームスプリッター等で2つの光線に分光し、ミラー等の使用により両者を再度合わせることで干渉縞を得る。あるいは1つのレーザー光をミラーにより反射させることにより干渉縞を得る。この干渉縞を捉えることのできる位置に記録媒体を設置する。この状態で、通常、数秒から数分間レーザー光照射を行うと、ホログラムとなる干渉縞が記録媒体上に記録される。用いるレーザー光の光量は、光強度と照射時間との積で表して、好ましくは1~10,000mJ/cm<sup>2</sup>程度である。光量がこの範囲よりも少ない記録が困難であり、またこの範囲を超えるとホログラムの回折効率が低下する傾向があるので、いずれの場合も好ましくない。

【0076】

ホログラム形成後においては、現像、定着等の後処理は必須ではないが、形成された像の安定化を図るために全面光照射や加熱処理を行って、残存している未反応モノマーを後重合させてもよい。

【0077】

10

20

30

40

50

**【作用】**

本発明の記録材料組成物では、露光前は共重合体(A)、ラジカル重合性化合物(B)、可塑剤(C)および光重合開始剤(D)が相溶しているが、レーザー光照射とともにラジカル重合性化合物(B)が優先的に光重合して高分子化し、ついにはホログラム記録層となる。

**【0078】**

すなわち、本発明による記録材料組成物を基板上に塗布してなる2層構造体、あるいはこの記録層の上に保護材を被せてなる3層構造体に干渉パターンを露光すると、まず、光量の多い部分で光重合反応性に富むラジカル重合性化合物(B)が光重合を開始し、その部分が体積収縮を来たす。これによって生じた凹みへ光量の少ない部分から未重合物が流れ込むと共に、共重合体(A)はラジカル重合性化合物(B)から相分離し、光量の少ない部分へ排除される。光量の多い部分へと拡散移動したラジカル重合性化合物(B)は、その光重合がさらに進む。これらの結果、光量の多い部分には屈折率の高い、ラジカル重合性化合物(B)の重合物が集積し、逆に光量の少ない部分には屈折率の低い共重合体(A)が集積した構造を形成する。  
10

**【0079】**

ここで、可塑剤(C)は系の粘度および相溶性を調整するための成分であり、共重合体(A)とラジカル重合性化合物(B)の分離を促進させるための成分として機能する。これは露光初期では系中に均一に存在するが、最終的には光量の少ない部分、即ち共重合体(A)側へと排除される。こうして、光量に応じた組成分布、すなわち共重合体(A)および可塑剤(C)が多い部分とラジカル重合性化合物(B)が多い部分との屈折率の差に基づいた干渉パターンがホログラムとして形成される。  
20

**【0080】**

このようにして形成されたホログラムは、メタクリル酸環状脂肪族エステルとメタクリル酸メチルとの共重合体(A)を用いることにより、高感度、高透明性を維持しつつ、耐熱性、回折効率に優れたものとなる。

**【0081】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施例を幾つか挙げ、本発明を具体的に説明する。ただし、これら実施例は本発明を限定するものではない。  
30

**【0082】****実施例1**

1) 環状脂肪族アルコールとメタクリル酸とのエステル化によって得られるメタクリル酸エステルとしてイソボルニルメタクリレートモノマー(共栄社化学社製、「ライトエステルIB-X」)を用意した。このイソボルニルメタクリレートモノマーとメチルメタクリレートモノマー(共栄社化学社製、「ライトエステルM」)を、モル比17:83で、2倍容量のジオキサン中に仕込み、得られた溶液を窒素バーピング下に2時間脱気し、溶液に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを0.01モル/L添加し、還流下に60℃にて2時間重合反応を行った。得られた反応液を冷メタノール中に注ぎ、ポリマーを析出させた。得られたポリマーを、良溶媒としてテトラヒドロフラン、貧溶媒としてメタノールを用いて、2回再沈殿させることにより洗浄した。得られた共重合体(A)の分子量は23万、ガラス転移温度は158℃、屈折率は1.51であった。  
40

**【0083】**

2) 上記共重合体(A)3.7gと、ラジカル重合性化合物(B)として9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのグリシジルエーテルのアクリル酸付加物(新日鐵化学社製、「ASF400」、単体の屈折率:1.63)1.9gと、可塑剤(C)としてジエチルセバケート(和光純薬社製、「SDE」、屈折率:1.43)4.4gと、光重合開始剤(D)として2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール(保土ヶ谷化学社製「B-CIM」)0.82gと、光増感色素としてシアニン系色素(日本感光色素社製、NK1538)  
50

0.01 gと、連鎖移動剤としてメルカプトベンゾオキサゾール0.373 gと、溶媒としてアセトン14 gとを常温で混合し、記録材料組成物を調製した。

【0084】

共重合体(A)の屈折率は1.51、ラジカル重合性化合物(B)の屈折率は1.63、可塑剤(C)の屈折率は1.43であり、共重合体(A)と可塑剤(C)の重量比は3.7:4.4であるので、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.47である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。

【0085】

3) この組成物を60mm×60mmのガラス基板(MATSUNAMI MICRO SLIDE GLASS, 品番S)の片面に乾燥後の厚みが10~20μmになるようにスピンドルコートにより塗布し、加熱処理を施すことにより塗布層から溶媒を除去し、基板と記録層からなる2層構造の記録媒体を作成した。

【0086】

4) 上記記録層に厚み50μmのPETフィルムを被せて3層構造のホログラム記録用感光板を作成した。

【0087】

5) 次に514.5nmのArイオンレーザーをビームスプリッターで分光し、それぞれミラーにより角度を変えて、両者を再び合成して干渉させ干渉縞を得た。この干渉縞を捉えることができる位置に上記感光板を設置した。

【0088】

6) 透過型ホログラムの例を図1に示す。図中、(1)は感光板、(2)はレーザー光である。

【0089】

7) この状態で感光板を露光しホログラムとなる干渉縞を感光板上に記録した。

【0090】

8) 透過型ホログラムの露光は、感光板上での1つの光強度を1.0mW/cm<sup>2</sup>として、10秒間から100秒間、露光量1~100mJ/cm<sup>2</sup>で行った。

【0091】

実施例2

実施例1の工程1)において、イソポルニルメタクリレートモノマーとメチルメタクリレートモノマーのモル比を25:75に変えた。その他の点は実施例1と同様の操作を行った。

【0092】

共重合体(A)の屈折率は1.50、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.46である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。

【0093】

実施例3

実施例1の組成において、共重合体(A)の仕込み量を3.3gに、ラジカル重合性化合物(B)の仕込み量を2.3gにそれぞれ変えた。その他の点は実施例1と同様の操作を行った。

【0094】

共重合体(A)と可塑剤(C)の重量比は3.3:4.4であるので、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.46である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。

10

20

30

40

50

## 【0095】

## 比較例1

実施例1の組成において、イソポルニルメタクリレートモノマーとメチルメタクリレートモノマーの共重合体(A)の代わりに、ポリ酢酸ビニル(和光純薬製、「酢酸ビニルポリマー-メタノール溶液」、重合度1400~1600、ポリマーの屈折率1.46)3.7gを用いた。その他の点は実施例1と同様の操作を行った。

## 【0096】

共重合体(A)の屈折率は1.46、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.44である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。<sup>10</sup>

## 【0097】

## 比較例2~3

実施例1の組成において、イソポルニルメタクリレートモノマーとメチルメタクリレートモノマーの共重合体(A)の代わりに、メチルメタクリレートのホモポリマー、イソポルニルメタクリレートのホモポリマーをそれぞれ3.7g用いた。その他の点は実施例1と同様の操作を行った。

## 【0098】

比較例2では、共重合体(A)の屈折率は1.49、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.46である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。<sup>20</sup>

## 【0099】

比較例3では、共重合体(A)の屈折率は1.52、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.47である。ラジカル重合性化合物(B)は重合することにより屈折率を増すので、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以上である。

## 【0100】

## 比較例4

実施例1の組成において、ラジカル重合性化合物(B)として9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンのグリシジルエーテルのアクリル酸付加物の代わりに、2-[2-(エトキシ)エトキシ]エチルアクリレート(屈折率1.43)1.9gを用いた。その他の点は実施例1と同様の操作を行った。

## 【0101】

ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率は1.47、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均は1.47であり、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差は0.005以下である。<sup>40</sup>

## 【0102】

## 性能評価

上記実施例および比較例で得られたホログラムについて、記録後のホログラムの膜厚、回折効率、およびガラス転移温度を測定した。

## 【0103】

## a) 膜厚

記録後のホログラムの膜厚をマイクロメーターを用いて測定した。

## 【0104】

## b) 回折効率

透過型ホログラムの回折効率を、光パワーメーター(PHOTODYNE社製、OPTIC 50

AL POWER/ENERGY METER, MODEL 66XLA) により入射光と回折光の値の比をとり、次式より算出した。

【0105】

・回折効率(%) = (回折光強度/入射光強度) × 100

【0106】

c) ガラス転移温度

記録後のホログラムのガラス転移温度を動的粘弾性測定装置を用いて測定した。

【0107】

得られた結果を表1にまとめて示す。

【0108】

【表1】

	実施例	比較例					
		1	2	3	1	2	3
共重合体 (A)	(g)	3.7	3.7	3.3		3.7	3.7
モル比(イソボルニ)ルメタクリート :メチルメタクリート	(17:83)	(25:75)	(17:83)		(0:100)	(100:0)	(17:83)
ポリ酢酸ビニル				3.7			
ラジカル重合性化合物 (B)	(g)						
フルオレン誘導体 アクリレート	1.9	1.9	2.3	1.9	1.9	1.9	1.9
可塑剤 (C)	(g)	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
光重合開始剤 (D)	(g)						
ビスイミダゾール誘導体	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
光増感色素 シアニン系色素	(g)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
連鎖移動剤	(g)						
メルカプトベンゾキサンール	0.373	0.373	0.373	0.373	0.373	0.373	0.373
溶媒	(g)						
アセトン	14	14	14	14	14	8	14
テトラヒドロフラン						8	
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	16	17	16	17	17	18	17
記録後の透過率 (%)	91	91	92	88	91	白濁	92
回折効率 (%) (透過型)	96	95	96	96	80	白濁	
ガラス転移温度 (°C)	115	123	120	48	60		

10

20

30

40

## 【0109】

表1から明らかなように、実施例で得られた透過型ホログラムの回折効率および透過率はいずれも高く、ホログラムは無着色で現像や定着の操作なしでも明るいものである。また、この記録は記録層の凹凸ではなく屈折率変調のみによって行われており、可視部にほとんど吸収のない透明の高いものである。

## 【0110】

さらにガラス転移温度はいずれも100°C以上であり、高温での使用に耐えうるものである。

## 【0111】

これに対して、比較例1で得られたポリ酢酸ビニルを用いたものは、ガラス転移温度以外 50

では実施例に匹敵するものの、ガラス転移温度は48℃と低く、高温での使用に耐えうるものではない。また、比較例2で得られたメチルメタクリレートのホモポリマーを用いたものでは、ガラス転移温度以外では実施例に匹敵するものの、ガラス転移温度は60℃と低く、高温での使用に対しては耐熱性が不十分である。また比較例3で得られたイソポルニルメタクリレートのホモポリマーを用いたものでは相溶性の悪さから膜が白濁した。

【0112】

また、ラジカル重合性化合物の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差が0.005よりも小さい比較例4の組成物から得られた透過型ホログラムの回折効率は、実施例のものよりも大きく低下した。

【0113】

10

【発明の効果】

本発明では、共重合体(A)と、ラジカル重合性化合物(B)と、可塑剤(C)と、光重合開始剤(D)とを含む組成物において、ラジカル重合性化合物(B)の重合体の屈折率と、共重合体(A)の屈折率と可塑剤(C)の屈折率の加重平均との差が0.005以上になるように各成分を選択することにより、ホログラムを高透明性、高回折効率、高感度で記録できるホログラム記録材料組成物が得られる。

【0114】

さらに、共重合体(A)のガラス転移温度が高いため、記録後のホログラムが高温においても軟化しにくく、共重合体(A)およびラジカル重合性化合物(B)の重合体の両者が再拡散して記録が不鮮明になる恐れがない。

20

【0115】

また、これは長期の耐熱性、耐候光、耐溶剤性等に優れているため、記録像の安定化のための現像や定着の操作は必須ではなく、ただ1回のみの露光により耐熱性に優れたホログラムを作製できる。

【0116】

こうして、本発明によれば、ホログラムに要求される基本特性である高透明性、高感度を維持しつつ、耐熱性、回折効率に優れた記録媒体を作製し得るホログラム記録材料組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】透過型ホログラムの例を示す概略図である。

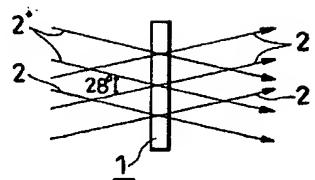
30

【符号の説明】

1：感光板

2：レーザー光

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 谷川 英夫

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 的場 康夫

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内

(72)発明者 雜賀 哲行

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内

(72)発明者 松尾 孝

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内

(72)発明者 横山 和典

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内

F ターム(参考) 2K008 DD02 DD12 EE01

4J011 PA69 PB23 PC02

4J026 AA45 BA27 BB01 DB06 DB36 FA05 GA07

4J100 AL03Q AL08P BC07P BC08P BC09P CA04 JA32